Ueber das Methylaethylpropylaminoxyd.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der Philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Berlin.

von

Hermann Bernhard
aus St. Petersburg (Rußland).

ACAD.
LUGD. BAT.
BIBL.

Tag der Promotion: 25. September 1913.

387.

Referenten:

Prof. Dr. **Gabriel.**

Prof. Dr. **Beckmann.**

Emil Ebering, Berlin NW., Mittelstr. 39.

Meiner Mutter

und

dem Andenken meines Vaters.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547017_0021

Einleitung.

Seit es J. Meisenheimer gelungen ist, die Zerlegbarkeit asymmetrischer Aminoxyde vom Typus des Methyläthylanilinoxyds in optisch aktive Komponenten prinzipiell darzutun[1], sind noch einige weitere Verbindungen von analoger Struktur in ihre optischen Antipoden gespalten worden, nämlich Methyläthyl-β-naphtylaminoxyd[2] und das Kairolinoxyd[3]. All diese Verbindungen sind gemischte (aliphatisch-aromatische) Aminoxyde.

Aufgabe dieser Arbeit war, das einfachste rein aliphatische Aminoxyd, welches der Theorie zufolge überhaupt in optische Komponenten spaltbar sein kann, nämlich das Methyläthylpropylaminoxyd in seine optischen Antipoden zu zerlegen. Die Versuche haben überraschenderweise zu einem negativen Resultat geführt.

---

1. Ber. d. d. chem. Ges. **41**, S. 3966 ff. (1908).

2. J. Meisenheimer und Martha Hoffheinz: Annalen d. Chemie **385**, S. 127 ff. (1911).

3. J. Meisenheimer und J. Dodonoff: Ann. d. Chem. 385, S. 134 ff. (1911).

Theoretischer Teil.

Darstellung des tertiären Amins.

Das Methyläthylpropylamin, aus dem das entsprechende Aminoxyd dargestellt wird, ist von B. Emmert[4] durch Elektrolyse des Methyläthylpropyl-phenylammoniumjodids als Chlorhydrat abgeschieden und als solches analysiert worden. Nähere Angaben über das Salz fehlen. Schon früher haben Vongerichten und Schrötter[5] dasselbe Amin als Spaltungsprodukt des Codeins in Gestalt seines Platindoppelsalzes festhalten können, als sie das Kodein der Hofmannschen Reaktion unterwarfen.

Um das Amin in größeren Mengen darzustellen, kommt die zweite Methode nicht in Betracht, und auch die erste dürfte nicht sehr geeignet sein. Daher wurde das Amin stets auf folgendem neuen Wege gewonnen:

Methyläthylanilin wird über die p-Nitrosoverbindung in Methyläthylamin übergeführt (Methode von Baeyer und Caro). Aus dem sekundären Amin erhält man durch Behandeln mit Propylbromid das Methyläthylpropylamin.

Methyläthylanilin kann aus Monomethylanilin und Aethylbromid leicht rein dargestellt werden. Das von

---

4. Ber. d. d. Chem. Ges. **42**, S. 1510 (1909).
5. Ber. d. d. Chem. Ges. **15**, S. 1488 (1882).

Aethylbromid befreite Gemisch der Bromhydrate der substituierten Aniline direkt zu nitrosieren gelang nicht, da bei dieser Operation Brom in Freiheit gesetzt wurde, welches die p-Nitrosoverbindung zersetzte. Es muß daher zunächst immer das freie Methyläthylanilin isoliert werden. Die von Stoermer und Freiherrn v. Lepel[6] angegebene Arbeitsweise zur Darstellung des p-Nitrosomethyläthylanilinchlorhydrats leistete für unsere Verbindung gute Dienste. Das Methyläthylanilin ergibt eine prozentual um so bessere Ausbeute an p-Nitrososalz, je kleiner die Menge ist, die man auf einmal nitrosiert. Die Verarbeitung von 10 g ist am günstigsten. Die Nitritlösung wird in kleinen Portionen rasch zugegeben. Läßt man sie tropfenweise zufließen, so erhält man zwar ein sehr reines Produkt, die Ausbeute ist jedoch schlecht. Wegen der nicht großen Haltbarkeit des Salzes ist es ratsam, die Spaltung in Amin und Nitrosophenol recht bald vorzunehmen. Wird diese Operation mit schwacher Natronlauge an einem aufsteigenden Kühler ausgeführt, so genügt eine einmalige Destillation des Amins, um es frei von der gleichfalls flüchtigen unzersetzten Nitrosobase zu erhalten. Das Chlorhydrat der p-Nitrosoverbindung muß frei von salpetriger Säure sein, was durch sorgfältiges Digerieren und Auswaschen erreicht wird. Ebensowenig darf die freie Nitrosobase, die durch die Natronlauge gefällt wird, klumpig oder aus ungekühlter Lösung ausfallen, sonst erhält man nur geringe Mengen sekundäres Amin. Da dem aufgefangenen Amin meist Ammoniak beigemischt ist, so muß das Chlorhydrat durch mehrmaliges Lösen in

6. Ber. d. d. Chem. Ges. 29, S. 2112 ff. (1896).

absolutem Alkohol von dem Ammoniumchlorid befreit werden.

Die Umwandlung des sekundären Amins in das Methyläthylpropylamin gibt zu theoretischer Erörterung keinen Anlaß. Erwähnt sei nur, daß trotz mehrfacher Abänderung der Bedingungen die Ausbeute über 30% nicht gesteigert werden konnte.

Methyläthylpropylaminoxyd.

Die Oxydation des tertiären Amins zum Aminoxyd wird nach der Methode von Bamberger und Tschirner[7] mit Wasserstoffsuperoxydlösung vorgenommen. Für unsere Zwecke mußten jedoch einige Modifikationen hinsichtlich der Temperatur und Konzentration der Wasserstoffperoxydlösung angebracht werden. Da das Amin in Wasser fast unlöslich ist, so muß das Gemenge auf die Schüttelmaschine gespannt werden. Das Oxyd ist um so reiner, je kürzere Zeit es mit dem Wasserstoffsuperoxyd in Berührung bleibt, daher muß mit kleinen Portionen gearbeitet werden, und etwa eine Stunde, nachdem alles in Lösung gegangen ist, die Zersetzung und Entfernung des Wasserstoffsuperoxyds vorgenommen werden. Aus dem eingeengten Rückstand wird das Aminoxyd als Pikrat gefällt, das an der Luft unverändert haltbar ist und ohne weitere Reinigung verarbeitet werden kann.

Das Pikrat wird durch Schütteln mit konz. Salzsäure und Nitrobenzol zerlegt, wobei das Aminoxyd von der Salzsäure gebunden wird, während die Pikrinsäure im

---

7. Ber. d. d. Chem. Ges. **32**, S. 344 ff. (1899).

Nitrobenzol gelöst bleibt[8]. Da das Aminoxydchlorhydrat sehr hygroskopisch ist, so muß man es sorgfältig trocknen, um die anhaftende Salzsäure zu entfernen. Bei längerem Stehen im Exsikkator färbt es sich hellbraun.

Die Ueberführung des Chlorhydrats in das freie Aminoxyd erfolgt durch Neutralisieren mit Barytwasser, Eindampfen und Aufnehmen des Rückstandes mit absolutem Alkohol und Aether. Wenn das Aminoxyd eingedampft ist, bildet es einen blaßblauen Syrup, der äußerst langsam vollkommen durchkristallisiert. Dabei färbt er sich allmählich dunkelbraun. Es gelingt selbst nach wochenlangem Trocknenlassen im evakuierten Exsikkator über stets erneuertem Phosphorpentoxyd nicht, alles Wasser aus der Base zu entfernen. Trocknet man die Base in einem Porzellanschiffchen im Vakuumtrockenapparat, der mit Phosphorpentoxyd beschickt ist und von Dämpfen siedenden Chloroforms (Siedepunkt 62 °) umspült wird, so zeigt die rapide Gewichtsabnahme des vorher bei Zimmertemperatur zur Konstanz gewogenen Aminoxyds, daß die Verbindung sich verflüchtigt, und zwar, wie die Analyse ergibt, ehe die Verbindung vollkommen wasserfrei ist. Obgleich das Oxyd bereits bei Zimmertemperatur im Vakuum in Spuren sublimiert, so ist doch die Methode, die Substanz im Vakuum bei höherer Temperatur zu entwässern und nachher zu sublimieren, wie sie für das Trimethylaminoxyd ausgearbeitet worden ist[9], nicht anwend-

8. J. Meisenheimer u. J. Dodonoff: Ann. d. Chem. 385, S. 140 (1911).

9. J. Meisenheimer und K. Bratring: Ann. d. Chem. 397, S. 287 (1913).

bar, da sich das Aminoxyd zum weitaus größten Teil zersetzt. Die wenigen sublimierten Kriställchen sind nicht minder zerfließlich. Daher konnten nur von den Salzen des Aminoxyds einwandfreie Analysen ausgeführt werden.

Versuche, das Methyläthylpropylaminoxyd in optische Antipoden zu spalten.

a) mit d-Bromkampfersulfonsäure.

Der erste Spaltungsversuch wurde mit d-bromkampfersulfonsaurem Salz ausgeführt. Wird das aus dem Chlorid durch Umsetzung mit d-bromkampfersulfonsaurem Silber gewonnene Salz durch Eindampfen mit Alkohol sorgfältig vom Wasser befreit, so kristallisieren 96% der Gesamtmenge aus. War das angewandte Silbersalz frei von Ammoniumbromkampfersulfonat, so beträgt das molekulare Drehungsvermögen $[M]_D$ nach dem ersten Umkristallisieren gegen $+ 280^0$. Da das Methyläthylpropylaminoxyd-d-bromkampfersulfonat in Essigester[10] so leicht löslich ist, daß selbst Aether nur einen kleinen Teil wieder zur Fällung bringt, so wurde in der homologen Reihe der Fettsäureester nach einem passenden Lösungsmittel gesucht. Der Propionsäureäthylester erwies sich als äußerst günstiges Mittel, dessen Lösungsvermögen für dieses Salz bei Zimmertemperatur nicht groß ist und mit steigender Temperatur rasch zunimmt. Wendet man zum Lösen absoluten Alkohol an und versetzt ihn mit absolutem Aether bis zur beginnenden Trübung, so erhält man zwar sehr

---

10. Essigester wurde bei den anderen Aminoxydbromkampfersulfonaten mit Erfolg angewendet.

schön ausgebildete rhomboedrische Kristalle, aber die Ausbeuten sind schlecht. Auch aus dem weniger leicht lösenden Propylalkohol erhält man nach Aetherzusatz schöne Kristalle, sehr auf Kosten der Ausbeute. Die Lösungstemperatur war so bemessen, daß sie sich stets unterhalb des Schmelzpunktes der Substanz hielt. Trotz vielmaligen Umkristallisierens konnte kein scharfer Schmelzpunkt des Salzes erzielt werden. Das molekulare Drehungsvermögen in wässriger, stark verdünnter Lösung schwankte zwischen + 272 ° und + 282 ° (Na-Licht), ohne von Mal zu Mal anzusteigen. Da das Drehungsvermögen des reinen Silber-d-bromkampfersulfonats unter gleichen Bedingungen + 273 ° beträgt, so ist die Drehung des Aminoxydions praktisch gleich Null. Auch die ausgelesen schönsten Kristalle haben weder einen schärferen Schmelzpunkt noch ein höheres Drehungsvermögen.

Um festzustellen, ob das Aminoxydsalz vom $[M]_D$ = + 282,5 ° wenigstens etwas gespalten war, wurde es in das Pikrat verwandelt und dessen Drehung in absolutem Alkohol bestimmt. Der Versuch ergab haarscharf eine Drehung von ± 0.

b) mit d-Weinsäure.

Der aus einer gewogenen Menge Aminoxydchlorhydrat hergestellte Aminoxydsirup wurde mit d-Weinsäure in das saure weinsaure Salz übergeführt. Die Ausbeute an kristallisiertem Salz betrug etwas mehr als 28% der Theorie. Ausgezeichnete Eigenschaften als Kristallisationsmittel für dieses Salz hat der normale Propylalkohol. Trotz 12-maligen Umkristallisierens gelang die Spaltung nicht. Das molekulare Drehungsvermögen betrug, nachdem es bei der

vierten Kristallisation aus Propylalkohol auf + 44,5 ° gestiegen war, bei der 12. Kristallisation + 43,66 ° (Na-Licht) in verdünnter wässriger Lösung. Da die Salze der d-Weinsäure mit inaktiven Basen ein molekulares Drehungsvermögen von + 43 ° zeigen, so ist nicht die geringste Spaltung eingetreten.

Auch hierbei wurde die Temperatur beim Lösen des Salzes unterhalb seines Schmelzpunktes gehalten.

c) mit Kampfersäure.

Dieser Versuch blieb in den ersten Anfängen, da das kampfersaure Salz nach mehr als halbjährigem Stehen trotz Anwendung verschiedener Lösungsmittel nicht kristallisierte.

d) mit Nitrokampfer.

Da A. Werner Nitrokampfer zu Spaltungen mit großem Erfolg dort angewendet hat, wo d-Bromkampfersulfonsäure und Weinsäure vollkommen versagt hatten[11], schien es aussichtsreich, das besprochene Aminoxyd mit Nitrokampfer zu behandeln. Der Nitrokampfer wurde nach dem Verfahren von Forster[12] aus Phenylhydrazin und Bromnitrokampfer gewonnen, welcher seinerseits aus d-Bromkampfer nach Lowrys Vorschrift erhalten worden war[13]. Forster gibt für einmal aus Petroläther umkristallisierten Nitrokampfer eine Anfangsdrehung von $[\alpha]_D$ = — 123,8 ° in 10%iger Benzollösung an, die nach dreistün-

11. Ber. d. d. Chem. Ges. 45, S. 865 ff. (1912).
12. Trans. Chem. Soc. 1902, pg. 865.
13. Journal of Chemical Soc. 73, pg. 988.

digem Belichten mit Tageslicht auf — 113 ° fällt, und bei — 101,2 ° konstant wird. Nach siebenmaligem Umkristallisieren aus Ligroin (Sdp. 50—80 °) erhielt ich endlich Nitrokampfer vom angegebenen Schmelzpunkt, nämlich 103°, die Anfangsdrehung betrug jedoch $[\alpha]_D = -113{,}6^0$ und ging auf $[\alpha]_D = -89{,}8^0$ zurück (nach etwa 12 Stunden gemessen). Der Rückgang war also fast genau der gleiche, nur um etwa 10 ° verschoben. Das in ca. 40% iger Ausbeute ausfallende Kampfernitronat[14] konnte wegen seiner großen Löslichkeit in Methyl-, Aethyl-, norm. Propylalkohol, Ligroin, Benzol, besonders aber in Aceton und Chloroform, aus all diesen Flüssigkeiten nicht umkristallisiert werden. Der Retter war wieder Propionsäureäthylester, aus dem nach dreimaligem Uukristallisieren das Salz sehr rein ausfiel, und das molekulare Drehungsvermögen von + 425 ° in Benzol bei großer Verdünnung zeigte, das durch eine weitere Kristallisation nicht stieg (+ 420 °). Da für einbasische Kampfernitrate mit optisch inaktivem Kation nur Daten über $[\alpha]_D$ ohne Angabe der Konzentration und dazu nur für wässrige Lösung vorliegen, so konnte durch Vergleich nicht festgestellt werden, wie groß der Anteil von An- und Kation an der oben gefundenen Drehung ist. Unser Aminoxydkampfernitronat ist nämlich in Wasser so wenig löslich, daß die wässrige Lösung sich zu einem polarimetrischen Versuch nicht verwenden läßt. Daher mußte das freie Aminoxyd aus dem Salz zurückgewonnen werden.

---

14. A. Werner schlägt vor, die Salze des Nitrokampfers Kampfernitronate zu nennen. Ber. d. d. Chem. Ges. 45, S. 865 (1912).

Es ergab sich, daß die aus dem Kampfernitronat frisch gewonnene Base inaktiv war. Dies bewies mit ziemlicher Sicherheit, daß nicht die geringste Spaltung in die Komponenten stattgefunden hatte. Immerhin blieb noch die Möglichkeit vorhanden, daß die freie Base während der Isolierung, nämlich beim Eindampfen zur Trockne im Vakuum (30—40°) sich racemisiert hatte, einer Operation, die sich nicht umgehen ließ und mindestens eine Stunde dauerte.

Ein zweiter Versuch widerlegte indes auch diese Annahme. Das Kampfernitronat wurde durch n/1 Salzsäure in das Chlorhydrat übergeführt und 10 Minuten, nachdem der Versuch begonnen worden war, wurde die salzsaure Lösung im Polarimeter untersucht. Auch diesmal zeigte die Verbindung nicht die geringste Drehung. Es ist kaum anzunehmen, daß innerhalb einer so kurzen Zeit eine vollständige Autoracemisation stattfindet.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Theoretisch ist nicht einzusehen, weshalb von einem rein aliphatischen Aminoxyd vom Typus $R_1R_2R_3N = O$ keine optisch aktiven Komponenten bestehen sollen, wenn aus den gemischten (aliphatisch-aromatischen) Aminoxyden, wie z. B. dem Methyläthylphenylaminoxyd[15], beide Komponenten erhalten worden sind. Man kann daher nur annehmen, daß die Spaltung nicht gelungen ist, weil experimentelle Schwierigkeiten unbekannter Art ihr entgegengestanden haben, die mit der chemischen Zusammensetzung des Aminoxyds irgendwie in Beziehung stehen.

15. a. a. O.

Mit einer ganz analogen andern asymmetrischen Stickstoffverbindung hat man ähnliche Erfahrungen gemacht, nämlich mit dem Methyl-äthyl-propyl-isobutyl-ammoniumchlorid. Zwar hat Le Bel[16] behauptet, ein optisch aktives Salz aus dieser Verbindung mittels Pilzkulturen erhalten zu haben, aber W. Marckwald und A. v. Droste-Hülshoff[17] haben bei einer Wiederholung der Versuche diese Angaben nicht bestätigen können, noch ist es ihnen gelungen, die Verbindung mit Hilfe einer Reihe von optisch aktiven Säuren in die optischen Antipoden zu spalten. Auch E. Wedekind[18] hat mit optisch aktiven starken Säuren (d-Kampfersulfonsäure u. a.) die optischen Komponenten dieses Körpers voneinander nicht trennen können. Diese Versuche sind neuerdings von W. J. Pope und J. Read[19] wieder aufgenommen worden, indes haben sie mittels der d-β-Kampfersulfosäure und der d-α-Bromkampfer-π-sulfosäure ebenfalls keinen Erfolg gehabt.

In diesem, wie in unserm Falle handelt es sich um Derivate des Methyläthylpropylamins. Man könnte daher vermuten, daß die große Aehnlichkeit der Alkylradikale es vielleicht verursacht, daß die beiden enantiomorphen Formen in Verbindung mit optisch aktiven Säuren nicht zwei Salze von ganz verschiedenem Charakter bilden, sondern Verbindungen, die in bezug auf Löslichkeit und

16. Compt. rend. 112, 726.

17. Ber. d. d. Chem. Ges. 32, S. 560 ff. (1899).

18. E. Wedekind: „Zur Stereochemie d. fünfwertigen Stickstoffs“ (2. Aufl. 1907), S. 7 Anm. 4.

19. Chem. Centralbl. 1912, I, S. 1815.

manche andere physikalischen Eigenschaften fast übereinstimmen, also regelrechte Mischkristalle bilden. Diese Erklärung scheint darin eine Stütze zu finden, daß das d-Bromkampfersulfonat unseres Aminoxyds schöne große Kristalle mit spiegelnden Kristallflächen bildet, obwohl es doch unbedingt als ein Gemisch betrachtet werden muß.

Experimenteller Teil.

Methyläthylanilin.

Methyläthylanilin wurde durch Aethylieren des Monomethylanilins (Marke Kahlbaum) dargestellt. Die Ausbeute ist besonders gut, wenn man Aethylbromid statt des Jodids verwendet[20] und es im Ueberschuß von 50% mindestens 7 Stunden ununterbrochen in lebhaftem Sieden auf dem Wasserbad auf das Methylanilin einwirken läßt. Meist tritt dann plötzliche Kristallisation der Bromhydrate unter stürmischem Aufsieden des Aethylbromids ein. Die Ausbeute an rohem getrockneten Methyläthylanilin betrug 94—96% der Theorie. Die Ausbeute an reinem Methyläthylanilin, die nur einmal bestimmt wurde, wobei von 300 g Methylanilin ausgegangen worden war, betrug 91,1%.

p-Nitrosomethyläthylanilinchlorhydrat.

Methyläthylanilin wird in Portionen von je 10 g in breithalsigen Erlenmeyerkolben unter Kühlen mit je 14,4 ccm 35%iger Salzsäure (doppelt mol. Menge) versetzt. Der Kolben wird darauf in einer gut gemengten Kälte-

---

20. Vgl. Darstellung des Methylpropylanilins, Ber. d. d. Chem. Ges. **29**, S. 2112 (1896).

mischung gekühlt und die Nitrosierung unter fortwährendem Schwenken des Kolbens in der Mischung vorgenommen, indem man eine gut gekühlte Lösung von 5,6 g Natriumnitrit (= 1,1fach mol. Menge) in 14 ccm Wasser innerhalb einer halben Minute portionsweise zugibt. Unter Entwicklung von nitrosen Dämpfen wird die Lösung tief braunrot. Der Kolben wird solange geschüttelt, bis die Flüssigkeit plötzlich zu einem dicken Kristallbrei erstarrt. Darauf beläßt man den Kolben noch mindestens eine Stunde in der Kältemischung, wobei die Farbe des Breies stark abblaßt. Hat man auf diese Weise mehrere Portionen verarbeitet (etwa 10—12), so stülpt man den Inhalt der Kolben auf eine große Nutsche aus, saugt unter Pressen gut ab, übergießt 2 mal mit einem Gemisch von Alkohol und Aether (1 vol. : 1 vol.), zerdrückt die Masse möglichst gut, saugt ab und digeriert die zerkleinerten Klumpen längere Zeit im Rundkolben auf dem Wasserbad ebenfalls mit Alkohol-Aethergemisch (1 vol. : 1 vol.). Man saugt die Masse auf der Nutsche gut ab, wäscht sie mehrmals mit Aether aus und trocknet sie auf dem Tonteller (ja nicht im Trockenschrank!). Ausbeute: 88—96,5 % der Theorie. Das Pulver ist bräunlichgelb in verschiedenen Farbabstufungen gefärbt.

Läßt man die kalte Nitritlösung tropfenweise zur Anilinsalzlösung fließen, so kristallisiert die p-Nitrosoverbindung plötzlich aus, wenn etwa ⅓ Natriumnitrit zugesetzt ist. Dieses p-Nitrososalz zeichnet sich durch eine reinkanariengelbe Farbe aus. Abgesaugt und danach 2 mal in abs. Alkohol gelöst und mit Aether gefällt, hat es den

Schmelzpunkt 132 ° unter Zersetzung[21]. In Alkohol ist es spielend leicht löslich, in Aceton auch recht leicht. Dazwischen steht die Löslichkeit in Wasser.

Methyläthylaminchlorhydrat.

Die zur Darstellung dieses Körpers benötigten Mengen sind folgende:

120 g p-Nitrosoverbindung,
176 g 40% ige Natronlauge,
1645 ccm Wasser.

Von diesem letzteren werden 1,3 Liter in einen 3 Literkolben geschüttet und zum Lösen der 120 g p-Nitrososalz unter gelindem Erwärmen verwandt. Mit den übrigen 345 ccm verdünnt man die Natronlauge. Nun bringt man den großen Rundkolben in eine Kältemischung von —15 °, schüttet eine Handvoll Eisstückchen in die Lösung und läßt nun unter Schütteln und Schwenken des Kolbens im Kühlgefäß die Natronlauge in dünnem Strahl hinzufließen. Die Lauge muß ebenfalls kalt sein und wird am besten aus einer Spritzflasche, die mit der Druckluftleitung verbunden ist, zugegeben, wobei man dann und wann frische Eisstückchen nachschüttet. Es fällt die grüne Base des p-Nitrosomethyläthylanilins aus, und zwar nach dieser Methode in sehr feiner Verteilung, wodurch das Verharzen während des Kochens mit Natronlauge sehr eingedämmt wird. Man bringt nun den Kolben in einen Babotrichter, der in einem

21. Bekannt ist der Schmelzpunkt der freien Base 66—67°, angegeben in Richters Lexikon d. Kohlenstoffverbindungen, nach einer Privatmitteilung von J. C. Cain.

Dreifuß sitzt, verbindet ihn mit einem schräganssteigenden Rückflußkühler, diesen durch ein breites abwärts gebogenes Glasrohr mit zwei hintereinander geschalteten Woulffschen Waschflaschen, die durch Kältemischung gekühlt werden, und etwa 8% ige Salzsäure zum Auffangen des Amins enthalten. Alle Stopfen müssen sehr tief in den Gefäßen sitzen, da sie stark von dem Amin angegriffen werden. Der Stopfen des Kolbens muß am Hals festgebunden werden. Gummistopfen können nicht gebraucht werden, weil sie von den heißen Amindämpfen sehr stark angegriffen werden.

Man erhitzt möglichst schnell und schüttelt während der ganzen Operation den Kolben von Zeit zu Zeit. Sobald die Lösung heiß ist, beginnt die Aminentwicklung, die recht stürmisch werden kann. Hat die Gasentwicklung stark nachgelassen, dann stellt man das Kühlwasser ab, läßt das Wasser aber im Mantel stehen und setzt das Erhitzen noch so lange fort, bis gelbgefärbte Wassertropfen in die Vorlage gelangen. Dann ist alles Amin bis auf geringe Spuren hinüberdestilliert. Die salzsauren Lösungen werden im Vakuum im Wasserbad bis zur Trockne eingedampft. Da meist Ammoniumchlorid beigemengt ist, so wird das Aminsalz folgendermaßen gereinigt: Man löst es in abs. Alkohol, filtriert vom eventuell vorhandenen Ammoniumchlorid ab und destilliert den Alkohol abermals im Vakuum vollständig ab. Da das Aminsalz äußerst hygroskopisch ist, so lasse man weder das Salz noch die alkoholischen Lösungen offen an der Luft stehen.

Darstellung der freien sekundären Aminbase.

150—200 g Methyläthylaminchlorhydrat werden in einen kurzhalsigen Jenaer Rundkolben von etwa 400 ccm Rauminhalt geschüttet, darüber werden kleingeschlagene Kalistücke geschichtet. Man verschließt den Kolben möglichst rasch mit einem Korkstopfen, durch den ein Tropftrichter und ein Verbindungsrohr zum absteigenden Kühler gezogen sind. Der Kühler ist durch einen Vorstoß mit zwei hintereinandergeschalteten Woulffschen Flaschen verbunden, an die sich ein System von 3—4 miteinander verbundenen U-Röhren anschließt. Alle diese Gefäße werden in einer Kältemischung gekühlt. Nun läßt man ganz konzentrierte Kalilauge in dünnem Strahle zum Aminsalz zufließen und schüttelt den Kolbeninhalt, so gut es geht, durcheinander. Alsbald erwärmt sich das Gemisch, und das Amin beginnt zu entweichen. Da sich allmählich Krusten von Kaliumchlorid bilden, so wird die Kalilauge mehr und mehr durch Wasser verdünnt, um das Gemenge bei breiiger Beschaffenheit zu erhalten. Die Temperatur im Kolben wird durch einen Brenner auf der Höhe gehalten, wie es zu einem ruhigen Sieden erforderlich ist. Allmählich beginnt das Wasser in größeren Mengen überzudestillieren; dann ist die Hauptmenge des Amins übergegangen. Man vereinigt die aufgefangenen Mengen in einer Flasche, in die man reichlich Kalistangen getan hat, und verbindet die Flasche mit dem System von U-Röhren (siehe oben), die man wieder in die Kältemischung stellt. Nach mehrstündigem Trocknen scheidet man das vorher stark gekühlte Amin von der Kalilauge und trocknet es

noch einmal über frischen Kalistücken, wie oben. Nach einer halben Stunde ist das Amin soweit trocken, daß die weitere Bindung der Feuchtigkeit ohne merkliche Erwärmung stattfindet, und man daher die Flasche fest verschließen kann. Nach zwölfstündigem Stehen an einem kühlen Ort wird das Amin in eine andere Flasche gegossen (vorher gut abkühlen!) und mit frisch gepreßtem Natriumdraht getrocknet, wobei der U-Röhrenkondensator an die Flasche angeschlossen wird, um das mit dem Wasserstoff übergerissene Amin zu sammeln. Der Kondensator kommt natürlich in Kältemischung. Das absolut trockene Amin wird auf dem Wasserbad fraktioniert. Es siedet von 34—35 °. Der Kühler wird mit Salzwasser von höchstens 0 ° gespeist. Dieses erhält man auf folgende bequeme Weise. In einen großen eisernen Topf mit Kältemischung, der höher stehen muß als der Kühler, läßt man aus der Leitung Wasser fließen. Ein Trichter, über dessen breite Oeffnung ein Koliertuch gebunden ist, wird in die Kältemischung gestülpt und durch einen Schlauch mit dem Kühler verbunden. Vom Kühler führt ein Schlauch an die Wasserstrahlpumpe. Der Pumpenstrahl wird so reguliert, daß nur ein langsamer Strom durch den Kühler fließt. Durch Nachschütten von Kältemischung läßt sich die Temperatur des Kühlwassers gut in den angegebenen Grenzen einhalten. Zum Auffangen des Amins dient am besten eine in Kältemischung gepackte Saugflasche, die durch einen Vorstoß mit dem Kühler verbunden ist. An diese Flasche schließt man eine zweite, ebenfalls in Kältemischung. Man erhält aus dem Aminsalz bis 82% der Theorie.

Methyläthylpropylamin.

33 g Methyläthylamin und die äquimolekulare Menge Propylbromid = 69 g (genau 68,75 g) werden in einen Kolben gegossen und am Rückflußkühler sich selbst überlassen. Der Kühler ist durch ein Rohr mit zwei Waschflaschen verbunden, von denen die erste leer ist, die zweite dagegen Salzsäure enthält, um Verluste an sekundärem Amin zu vermeiden. Die Flüssigkeit erwärmt sich alsbald und beginnt unter Abscheidung eines schwach gelbgefärbten Oeles zu sieden. Wendet man größere Mengen an, so muß der Kolben nach Eintritt der Reaktion gekühlt werden, da die Vereinigung sonst zu stürmisch verläuft. Nach einiger Zeit wird Wärmezufuhr von außen nötig, um das Sieden zu unterhalten. Zu diesem Zweck wird der Kolben in einen Topf mit lauwarmem Wasser getaucht, das man allmählich bis auf 80° erwärmen muß (78° Sdp. des Propylbromids). Man läßt die Flüssigkeit dann noch etwa eine Stunde schwach sieden und darauf erkalten. Läßt man den Inhalt mehrere Stunden stehen, so erstarrt das Oel zu fast weißen Kristallen. Man kann indessen das Gemisch sofort mit Salzsäure ansäuern und das unverbrauchte Propylbromid mit Wasserdampf übertreiben. Die ganz klare Salzlösung wird bis zur Sirupdicke eingedampft. Um das sekundäre und tertiäre Amin vom quaternären Salz zu trennen, werden sie durch verdünnte Natronlauge (etwa8—10%) in Freiheit gesetzt und in ein Gefäß mit verdünnter Salzsäure destilliert. Diese Lösung wird zur Breidicke eingedampft und zur Gewinnung der freien Amine wie das sekundäre Aminchlorhydrat behandelt (vgl. oben), nur muß hierbei gegen Ende der Destillation länger

erhitzt werden, weil das tertiäre Amin weit über 90° siedet. Nötigenfalls gibt man durch den Tropftrichter verdünnte (5%) Lauge zu, um das ölig auf der wässrigen Lösung schwimmende tertiäre Amin mit den Wasserdämpfen hinüberzutreiben. Das Trocknen geschieht wie beim sekundären Amin. Die beiden Amine lassen sich durch Fraktionieren gut trennen. Man destilliert in drei Fraktionen: bis 90°, von 90—92° und von 92—93°. Die Flüssigkeit beginnt bei etwa 40° überzugehen, und wird solange in demselben Gefäß aufgefangen, bis das Thermometer 90° zeigt. Der weitaus größte Teil der Flüssigkeit ist dann überdestilliert. Nun fängt man als zweite Fraktion die Flüssigkeit auf, die bis 92° siedet, und schließlich als dritte die Flüssigkeit vom Siedepunkt 92—93°. Nach wiederholtem Fraktionieren dieser drei Portionen und Vereinigen der Destillate von gleichem Siedepunkt, erhält man schließlich unter den Fraktionen über 90° als Hauptmenge eine Flüssigkeit vom Siedepunkt 91,5—92°, die das reine Methyläthylpropylamin darstellt. Ausbeute: 25—30% der Theorie. Der Vorlauf wird natürlich wiederum mit Propylbromid behandelt.

Das Amin ist eine im Wasser wenig lösliche, farblose Flüssigkeit von ammoniakalisch-heringsartigem Geruch, der zugleich von einem deutlichen Salzgeschmack auf der Zunge begleitet wird.

Analyse I: 0,1654 g gaben 20,98 ccm Stickstoff bei 24° und 750 mm Druck.

Analyse II: 0,1541 g gaben 0,4006 g CO_2 und 0,2076 g H_2O.

Für $C_6H_{15}N$:

Ber.: C 71,20; H 14,94; N 13,86.
Gef. I.: C — ; H — ; N 13,96.
II.: C 70,90; H 15,07; N — .

Einige Salze des tertiären Amins.

1. Das Chlorhydrat erhält man rein durch Eindampfen des tertiären Amins mit überschüssiger Salzsäure bis zur Trockne und zweimaliges Umkristallisieren aus Aceton. Schmelzpunkt 177—178,5 °*, weiße, etwas hygroskopische, verfilzte Nadeln.

2. Das Pikrat. Eine gesättigte ätherische Pikrinsäurelösung wird mit der äquimolekularen Menge von in etwas Aether gelöstem tertiären Amin versetzt. Das Aminpikrat fällt als gelbes Pulver aus und kristallisiert aus abs. Alkohol in leuchtend gelben Blättchen vom Schmelzpunkt 94—95 °.

3. Das Platindoppelsalz erhält man aus äquimolekularen Mengen tertiärer Base und 10% iger Platinchlorwasserstoffsäure und konz. Salzsäure in geringem Ueberschuß. Nach völligem Eindampfen aus abs. Alkohol umkristallisiert, kommt es fast quantitativ in langen seidig glänzenden, orangefarbenen Nadeln heraus. Nach abermaligem Umkristallisieren liegt der Schmelzpunkt konstant bei 176—177 °. Es ist in Wasser leicht löslich. Aussehen und Löslichkeit stimmen mit den Angaben von E. Vongerichten und Schrötter überein[22].

---

*) Dieser und alle folgenden Schmelzpunkte wurden im Thieleschen Schmelzpunktskolben bestimmt.

22. Vgl. hierzu Ber. d. d. Chem. Ges. 15, S. 1488 (1882).

0,1087 g Substanz gaben 0,0348 g Pt.

Für $(C_6H_{15}N)_2.H_2PtCl_6$:

Ber.: Pt 31,84.

Gef.: Pt 32,01.

Oxydation des Methyläthylpropylamins.

Da das tertiäre Amin in Wasser praktisch unlöslich ist, so muß es geschüttelt werden, wenn man es mit einer wässrigen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd behandelt, um es in das Aminoxyd überzuführen. Um gute Ausbeuten zu erzielen, dürfen auf einmal nur kleine Mengen Amin verarbeitet werden. Geht man von 10 g Amin aus, so erhält man 93% der Theorie an rohem Aminoxydpikrat, aus 20 g Amin dagegen nur 89% von geringerer Reinheit.

Zur Oxydation von 10 g Amin verwendet man 60 ccm 10%iges Wasserstoffperoxyd (etwas mehr als die doppelt mol. Menge) und schüttelt in einem Gefäß, aus dem der entwickelte Sauerstoff durch eine feine Oeffnung entweichen kann. Nach mehreren Stunden ist alles Amin gelöst und nur noch in Spuren nicht oxydiert. Man äthert sofort 3 mal aus und engt die wässrige Lösung alsbald im Vakuum bei 30—40° ein, wobei man einen Platindraht in die Flüssigkeit legt, um das überschüssige Wasserstoffperoxyd zu zerstören. Die sirupdicke Lösung wird mit einer kalt gesättigten wässrigen Lösung von Pikrinsäure versetzt, wodurch das Methyläthylpropylaminoxydpikrat als Pulver abgeschieden wird. Das Rohprodukt schmilzt etwa bei 101°. Durch Umkristallisieren aus viel Wasser (wenn die Temperatur des Wassers 72° beträgt, schmilzt das Pikrat) erhält man blitzende Körner vom Schmelz-

punkt 105°. Aus abs. Alkohol umkristallisiert, zeigt es den Schmelzpunkt 106°, der nach dem zweiten Umkristallisieren aus abs. Alkohol auf 107° steigen kann.

Analyse I: 0,1344 g Substanz gaben 0,2057 g CO_2 und 0,0637 g H_2O.

Analyse II: 0,1187 g gaben 17,40 ccm Stickstoff bei 24° und 760 mm Druck.

Für $C_6H_{15}NO.C_6H_2(NO_2)_3.OH$:

Ber.: C 41,60; H 5,24; N 16,19.
Gef. I.: C 41,74; H 5,30; N — .
II.: C — ; H — ; N 16,36.

Darstellung des Aminoxydchlorhydrats aus dem Pikrat.

30 g Pikrat werden im Scheidetrichter mit 66 g Nitrobenzol und der berechneten Menge konz. Salzsäure übergossen, nämlich mit 7,6 ccm konz. Salzsäure und nachhaltig geschüttelt. Einige Tropfen Aether werden nun zugesetzt, damit sich die Flüssigkeiten schichten. Nach dem Scheiden schüttelt man das Nitrobenzol noch 2 mal recht ausdauernd mit je 4 ccm konz. Salzsäure aus, vereinigt die salzsauren Lösungen und äthert sie 5 mal aus. Jede Aetherportion wird mit je 2 ccm halbkonzentrierter Salzsäure ausgewaschen, die vereinigten Waschflüssigkeiten werden noch 2 mal ausgeäthert und diese Aetherportionen wiederum mit je 2 ccm halbkonzentrierter Salzsäure ausgewaschen. Sollten die vereinigten konzentriert salzsauren Portionen nicht farblos sein, so gibt man die gleiche Menge Wasser zu, um den gelösten Aether zu fällen, trennt ab und äthert noch 2 mal gut aus, während all diese Aether-

portionen mit je 2 ccm halbkonzentrierter Salzsäure auszuwaschen sind. Die sämtlichen salzsauren Portionen werden im Vakuum bei 40—50° bis zur Sirupdicke eingedampft. Darauf löst man den Sirup in 40—50 ccm abs. Alkohol, bringt ihn in einen kleinern Kolben, dampft wieder im Vakuum ein und wiederholt noch 2 mal dieselben Operationen, wobei man freilich nun solange eindampft, bis das Aminoxydchlorhydrat als Kristallmasse zurückbleibt. Der Kolben wird darauf über Nacht im evakuierten Exsikkator über Phosphorpentoxyd und einer Schale mit Kalistangen belassen. Das weitere Entfernen von Salzsäure und Wasser wird durch abs. Aether beschleunigt, den man auf die Kristallmasse gießt. Mit einem Glasstab zerkleinert und zerstößt man möglichst vollständig die Klumpen, ohne den Kolben aus dem Exsikkator zu nehmen, läßt den Aether einige Minuten im geschlossenen Exsikkator auf das Salz einwirken und gießt die Hauptmenge rasch ab, evakuiert, bis der Aether verdunstet ist, und wiederholt noch einige Male dieses Auswaschen. Man erhält so ein fast weißes, an der Luft äußerst leicht zerfließliches Kristallpulver vom Schmelzpunkt 53—56° in einer Ausbeute von 95% der Theorie.

Analyse I: 0,2723 g gaben 0,4680 g CO_2 und 0,2542 g H_2O.

Analyse II: 0,1688 g gaben 14,40 ccm Stickstoff bei 24° und 748 mm Druck.

Für $C_6H_{15}NO.HCl$:

Ber.: C 46,88; H 10,50; N 9,12.

Gef. I.: C 46,87; H 10,44; N —.

II.: C — ; H — ; N 9,36.

Gewinnung des freien Methyläthylpropylaminoxyds aus dem Chlorhydrat.

Will man zum freien Aminoxyd gelangen, so ist das intensive Trocknen des Chlorhydrats natürlich überflüssig. Etwa 15 g Chlorhydrat in wenig Wasser gelöst, werden mit einer wässrigen Lösung von Baryumhydroxyd neutralisiert (Konzentration: 13,5 g $Ba(OH)_2.8H_2O$ in 100 ccm Wasser), so daß ein geringer Ueberschuß an Alkali mit Lakmuspapier nachgewiesen werden kann. Man filtriert von der Trübung ab und dampft die gelbliche Lösung in einem kurzhalsigen ½ Liter-Rundkolben bei 30—40° im Vakuum bis zur Trockne ein. Die weiße Masse wird mit 50 ccm. abs. Alkohol versetzt, mit einem Glasstab zerkleinert und innig mit der Flüssigkeit verrührt. Während das Aminoxyd in Lösung geht, bleibt das Baryumchlorid fast ungelöst. Um auch die letzten Reste des Baryumchlorids aus der Lösung zu entfernen, werden nun 50 ccm abs. Aether zugegeben. Nach mehrmaligem Schwenken wird die Flüssigkeit dekantiert. Das Baryumsalz wird noch zweimal auf gleiche Weise mit einem Gemisch von je 25 ccm abs. Alkohol und 25 ccm abs. Aether ausgewaschen. Die vereinigten Filtrate werden am besten sofort im Vakuum (Temp. 30—40°) eingedampft oder aber im verschlossenen Kolben aufbewahrt. Das Einengen muß unter Ausschluß von Feuchtigkeit vor sich gehen. Den hinterbleibenden Sirup löst man in wenig abs. Alkohol und dampft ihn in einem 50 oder 100 ccm-Kölbchen bei derselben Temperatur nochmals ein. Nun bringt man ihn in einen Exsikkator über Phosphorpentoxyd und läßt ihn im Vakuum kristallisieren, was sehr langsam

von statten geht, weil das Lösungsmittel sehr stark festgehalten wird. Die Kristalle sind dermaßen hygroskopisch, daß sie im selben Augenblick zerflossen sind, in dem man sie an die Luft bringt. Im Exsikkator bräunt sich die Masse allmählich und nimmt einen tranartigen Geruch an. Obgleich schon bei gewöhnlicher Temperatur eine wenn auch sehr geringe Sublimation des Oxyds beobachtet wurde, ließ sich die Substanz bei höherer Temperatur in der von J. Meisenheimer und Bratring für das Reinigen des Trimethylaminoxyds[23] angegebenen Weise nicht sublimieren (vgl. hierzu den theor. Teil). Für die Analyse mußte daher das Aminoxyd, so wie es aus dem Chlorhydrat gewonnen war, ohne weitere Reinigung genommen werden. Nach dem Abdestillieren des Alkohol-Aethergemisches wurde durch zweimaliges Eindampfen mit Wasser im Vakuum das Aminoxyd vom Alkohol befreit und im Porzellanschiffchen zur Konstanz gewogen, was einen Monat dauerte. Indes war offenbar noch nicht alles Wasser entfernt. Denn die Stickstoffbestimmung gab folgende Zahlen:

Analyse I: 0,2784 g Substanz gaben 26,31 ccm Stickgas bei 20° und 771 mm Druck.

Für $C_6H_{15}NO$:

Ber.: N 11,96.

Gef.: N 10,93.

Wird das Aminoxyd im Schiffchen im Vakuum bei 62° über Phosphorpentoxyd getrocknet, wobei es zerfließt, so verflüchtigt sich der Körper nach und nach, ehe er der Analyse nach zu urteilen, ganz wasserfrei ist.

---

23. Ann. d. Chem. 397, S. 287 (1913).

Analyse II: Aminoxyd, das in einem Porzellanschiffchen über einen Monat im evakuierten Exsikkator über Phosphorpentoxyd getrocknet worden war, wurde 6 Stunden und dann etwa 8 Stunden im Vakuum bei 62° getrocknet. Die Substanz, die 0,3388g wog, gab 0,7274 g CO_2 und 0,3822 g H_2O.

Analyse III: 0,4070 g Aminoxyd, die vorher 8—9 Stunden bei 62° unter gleichen Umständen getrocknet worden waren, gaben 0,8203 g CO_2 und 0,4402 g H_2O.

Für $C_6H_{15}NO$:
Ber.: C: 61,48; H 12,91; N 11,96.

Für $C_6H_{15}NO + 1H_2O$:
Ber.: C 53,28; H 11,18; N 10,36.
Gef. I.: C — ; H — ; N 10,93.
II.: C 58,55; H 12,66; N — .
III.: C 54,97; H 12,10; N — .

Wie man aus diesen Zahlen ersieht, dürfte das Oxyd zunächst ein Molekül Wasser enthalten, welches sich auch durch langes Trocknen im Vakuum nicht völlig entfernen läßt.

Platindoppelsalz des Aminoxyds.

0,5 g Aminoxydchlorhydrat wurden, in Wasser gelöst, mit 6,6 ccm einer 10%igen wässrigen Platinchlorwasserstoffsäure vereinigt und im Vakuum eingedampft, der Rückstand in abs. Alkohol gelöst und eingeengt. Nach einigem Stehen fielen kleine rhomboedrische Kristalle von orangeroter Farbe aus. Aus der eingeengten Mutterlauge wuchsen schöne rhomboedrische Kristalle. Gesamtausbeute

0,6 g. Die erste Kristallisation schmilzt bei 205°. Aus abs. Alkohol umkristallisiert, bildet das Salz undurchsichtige, orangegelbe zackige Spieße, die zu winzigen Kristallen zerfallen. Die Kristalle schmelzen scharf, aber verschieden zwischen 204 und 216°. Die Schmelze ist im Gegensatz zu den orangegelben Kristallen tiefrot.

0,2178 g Substanz gaben 0,0659 g Platin.

Für $(C_6H_{15}NOH)_2PtCl_6$:

Ber.: Pt 30,26.

Gef.: Pt 30,26.

Spaltungsversuche mit d-bromkampfersulfonsaurem Silber.

12,2 g trocknes Methyläthylpropylaminoxydchlorhydrat werden in 50 ccm Wasser gelöst und filtriert. Nach der Theorie müßten 34,64 g d-bromkampfersulfonsaures Silber genügen, um das Chlor vollständig zu fällen. Nachdem diese Menge, in Wasser gelöst, in die lauwarme Chlorhydratlösung unter Rühren zugegeben ist, ist beinahe alles Chlor gefällt; einige Tropfen einer stark verdünnten Lösung desselben Silbersalzes genügen, um die Fällung vollständig zu machen. Nun werden einige Körnchen Aminoxydchlorhydrat gelöst und zugegeben, um das überschüssige Silber zu entfernen. Die filtrierte Lösung wird im Vakuum bei 40° bis zur Sirupdicke eingedampft. in abs. Alkohol gelöst und nochmals im Vakuum bei 40° vollständig eingedampft. Ueber Nacht kristallisiert das d-Bromkampfersulfonat des Aminoxyds in fächerförmigen Drusen vollständig aus. Zur Entfernung des Alkohols wird die Kristallmasse zerkleinert und gründlich im Kolben mit

abs. Aether ausgewaschen. Die Aetherreste werden im Vakuum entfernt, weil die Kristalle an der Luft zerfließen, wenn sie noch ätherfeucht sind. Die gepulverten Kristalle, nochmals mit abs. Aether ausgewaschen und getrocknet, wiegen etwa 32,7 g = 96,1% der Theorie. Sollte das angewandte Silberbromkampfersulfonat nicht frei von Ammoniumsalz gewesen sein, so löst man nun das Aminoxydsalz in Essigester und filtriert vom Ammoniumsalz ab, das in diesem Ester praktisch unlöslich ist. Dann wird der Ester im Vakuum bei 40—50 ° möglichst vollständig abdestilliert und der Sirup geimpft. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt. Nun wird in jedem Falle die Kristallmasse mit ca. 26—28 ccm Propionsäureäthylester versetzt und im Wasserbad bei 70 ° gelöst. Der Kolben wird gut verschlossen, nachdem man einen Impfkristall hineingeworfen hat. Am nächsten Tage ist das Salz in einer zusammenhängenden Decke von recht harten farblosen rhomboedrischen Kristallen ausgeschieden. Die Kristalle werden möglichst zerstoßen, auf die Nutsche gebracht und sorgfältig ausgewaschen. Das Auswaschen muß rasch geschehen, weil die Kristalle etwas hygroskopisch sind. Die folgende Tabelle zeigt die Resultate eines Versuches bis zur fünften Kristallisation. Gelöst wurde das Salz im Wasserbad bei 70—75 °.

Um-kristall.	Lösungsmittel	Waschmittel Prop.-Est. ccm	abs. Aeth. ccm	Smp. °	Ausbeute g
I	26 ccm Propionsäure-Aethylester	20	—		
		10	1,5	83	28,4
		5	1		
II	47 ccm Prop.-Ester	15	3		
		10	5	84—90	25,65
		$7^1/_2$	$7^1/_2$		
III	Propylalkohol und abs. Aether bis z. beginnenden Trübung	abs. Aether u. etw. Propylalkohol unt. Luftabschluß		86—91	17,25
IV	25 ccm Propylalk. u. abs. Aether wie vorher	wie vorher		85—90	4,64
V	11 ccm Prop.-Ester	Der Propionest. wird allmähl. durch abs. Aeth. verdünnt		84--86,5	3,7

Der Drehungswinkel wurde gemessen: 0,1071 g Salz = $^1/_{4000}$ Mol, gelöst in 5 ccm Wasser, 2 dm Rohr, Na-Licht, Zimmertemperatur. Bei

Krist.	α	$[M]_D$
I	+ 2,80 °	+ 280 °
II	+ 2,77 °	+ 277 °
III	+ 2,80 °	+ 280 °
IV	+ 2,76 °	+ 276 °

Die 10. Kristallfraktion (aus Propionester) schmolz bei 86—89 °. Ausbeute 0,85 g. Auch diese Kristalle waren hygroskopisch. Da die Kristalle aus Aethyl- resp. Propylalkohol und abs. Aether besonders schön ausfallen, sollte diese Portion aus Propylalkohol, der weniger leicht löst als Aethylalkohol, und abs. Aether umkristallisiert werden.

Das Salz fiel zum größten Teile ölig aus und konnte nicht zur vollständigen Kristallisation gebracht werden. Aus der Mutterlauge der vierten Fraktion fielen nach weiterem Zusatz von abs. Aether noch 5,65 g Bromkampfersulfonat aus. Schmelzpunkt 79—86 °. Aus Propionester umkrisallisiert, hat es den Schmelzpunkt 82—87 °. Bei der Bestimmung des Drehungswinkels unter denselben Bedingungen wie oben, ergab sich $[M]_D$ zu + 280 °. Nach 7 weiteren Kristallisationen aus demselben Ester lag der Schmelzpunkt bei 86—88,5 °. Noch einmal umkristallisiert, also im ganzen zum dreizehnten Male, hatte das Salz noch dieselbe Drehung $[M]_D = + 278{,}7$ °.

Die Kristalle entwickeln sich zu großen und gut ausgebildeten Rhomboedern, wenn man sie in Aethyl- resp. Propylalkohol löst und abs. Aether bis zur eben beginnenden Trübung hinzugibt. Die Mutterlauge muß unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit abgegossen werden, denn das Salz zerfließt in einem Gemisch von Alkohol- und Aetherdampf sofort, wenn es mit feuchter Luft in Berührung kommt. Die Kristalle werden darauf in abs. Aether, dem anfangs etwas Aethyl- resp. Propylalkohol zugegeben wird, im Kolben ausgewaschen. Nachdem dann die Aetherdämpfe an der Pumpe abgesaugt sind, ist die Zerfließlichkeit der Kristalle sehr vermindert.

In einem Parallelversuch kristallisierte zuerst weniger als die Hälfte der erwarteten Menge an bromkampfersulfonsaurem Salz aus. Nach einmaligem Umkristallisieren aus dem Propionester war $[M]_D = + 294^0$ und der Schmelzpunkt unscharf: Sintern 79 °, Schmelzen 88—91 °. Beim Lösen

der Substanz blieben immer wieder kleine Nädelchen zurück, deren Schmelzpunkt jedenfalls über 203 ° lag, und die mit Natronlauge erhitzt, Ammoniak entwickelten, d. h. also, das Salz enthielt Ammoniumsalz beigemischt, wodurch sich auch der hohe Wert von $[M]_D$ erklärt. Die fünfte Kristallisation (Schmelzpunkt 84—89 °) aus Ester hatte das Drehungsvermögen $[M]_D = 279$ °. Es wurde nun in abs. Aethylalkohol gelöst und abs. Aether bis zur beginnenden Trübung zugegeben. Allmählich schieden sich sehr gut ausgebildete wasserklare rhomboedrische Kristalle aus. Schmelzpunkt 84—91 °. Der polarimetrische Versuch wurde unter den gleichen Bedingungen wie oben ausgeführt. $\alpha = +2{,}72$ °; $[M]_D = +272$ °.

Aus der eingedampften ersten Mutterlauge wurde nach zweimaligem Umkristallisieren aus Propionsäureester und nochmaligem aus abs. Aethylalkohol + abs. Aether ein Bromkampfersulfonat vom Schmelzpunkt 86—88 ° erhalten. Dieses wurde analysiert.

Analyse I: 0,1018 g Substanz gaben 0,1679 g CO_2 und 0,0617 g H_2O.

Analyse II: 0,3269 g Substanz gaben 10,30 ccm Stickgas bei 22 ° und 748 mm Druck.

Für $C_6H_{15}NO.C_{10}H_{15}O_4BrS$:

Ber.: C 44,83; H 7,05; N 3,27.
Gef. I.: C 44,98; H 6,78; N —.
II.: C — ; H —; N 3,49.

Ein mehrmals umkristallisiertes, in schönen Kristallen ausgeschiedenes Bromkampfersulfonat vom Drehungsvermögen $[M]_D = +282{,}5$ ° und dem Schmelzpunkt 84—91 ° wurde in wenig Wasser gelöst und mit gesättigter wäss-

riger Pikrinsäurelösung versetzt. Das Pikrat wurde zweimal aus Wasser umkristallisiert und hatte dann den Schmelzpunkt 103—104°. 0,0486 g Pikrat (etwas mehr als $^1/_{8000}$ Mol) wurde in 5 ccm abs. Alkohol gelöst. Die optische Drehung war genau gleich Null im 2 dm-Rohr bei Zimmertemperatur und Na-Licht.

Spaltungsversuch mit d-Weinsäure.

13,1 g Aminoxydchlorhydrat werden in der angegebenen Weise ins Aminoxyd übergeführt und nach dem Eindampfen mit abs. Alkohol zur Sirupdicke mit einer Lösung von 10,87 g d- Weinsäure (entsprechend 85% des angewandten Chlorhydrats) in 100 ccm warmem abs. Alkohol versetzt. Um einen Impfkristall zu erhalten, dampft man einen kleinen Teil der Lösung im Vakuum ein und löst den Sirup in der Wärme in so viel Propylalkohol, daß bei Zimmertemperatur eine kleine Trübung entsteht. Nach einigen Tagen hat sich eine Druse von wasserklaren Kristallen gebildet. Nun wird die Lösung der Hauptmenge mit abs. Aether versetzt und geimpft. An den folgenden Tagen wird der Aetherzusatz wiederholt, bis weiter keine Kristalle ausfallen. Das neben den Kristallen ausgeschiedene Oel wird, nachdem man einen Teil der Lösung abgegossen und noch abs. Alkohol hinzugefügt hat, in einem Wasserbad von 30° unter Schwenken des Kolbens in Lösung gebracht. Die Kristalle werden abgesaugt und ausgewaschen. Schmelzpunkt 91—94°.

Polarimetrischer Versuch: 0,0668 g = 1/4000 Mol gelöst in 5 ccm Wasser. Na-Licht- 2 dm-Rohr. Zimmertemperatur. $\alpha = +0{,}43$; $[M]_D = +43°$.

Die Mutterlauge wurde nach vielerlei vergeblichen Versuchen, ihr weitere Kristalle abzuringen, eingedampft und mit Pikrinsäurelösung versetzt. Das Pikrat wurde zweimal aus Wasser umkristallisiert. Neben matten gelben Plättchen von Aminoxydpikrat wurden nun in sehr geringer Menge feine lange stark lichtbrechende gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 163—164 ° erhalten. Die ausgelesenen Nadeln wurden umkristallisiert. Schmelzpunkt 160—162 °. Für eine Analyse reichte die Substanz nicht.

Die Kristalle des sauren weinsauren Salzes wurden vereinigt und wogen 5,6 g = 28,8% der Menge, die der angewandten Weinsäure entsprechend ausfallen könnte. Sie wurden aus 42 ccm Propylalkohol bei 70—75 ° im Wasserbad umkristallisiert und bildeten schneeartige Kristalle vom Schmelzpunkt 94—99 °, die an der Luft Feuchtigkeit anziehen. Bezeichnung Kr. II.

Der polarimetrische Versuch wurde unter sonst gleichen Bedingungen ausgeführt, jedoch wurde 1/2000 Mol Substanz, gelöst in 5 ccm Wasser, angewandt. $\alpha = 0{,}86\,^{\circ}$, $[M]_D = +43\,^{\circ}$.

Diese Kristallisation und einige der nächsten sind in der folgenden Tabelle angegeben:

Krist.	Lösungsmittel	Ausbeute in g	Smp. °	Sonstige Eigenschaften
II	42 ccm Propylalkohol bei 70—75°	4,1	94—99	hygroskop. Kristalle
III	38 ccm Propylalk. bei 75° Ausgewaschen mit Prop.-Alk. + abs. Aether 2 ccm — 4 „ 1 ccm	3,3	97—99	weißeseidig glänzende Blättchen, die erst in gepulvertem Zustande etwas hygroskopisch sind.

	abs. Alk. + abs. Aether	Ausbeute in g	Smp.°
	2 ccm 3 ccm		
	1 „ 4 „		
	— 10 „		
X	6,5 ccm Prop.-Alk.	1,2	99—100,5
XII	4—5 ccm Prop.-Alk. bei 80°	1,03	97,5—101

Die polarimetrischen Untersuchungen ergaben:

Krist.	α	$[M]_D$	Konzentration
II	+ 0,86°	+ 43°	1/2000 Mol in 5 ccm Wasser
III	+ 0,86°	+ 43°	
IV	+ 0,89°	+ 44,5°	
XII	+ 0,70	+ 43,7°	0,1071 g in 5 ccm Wasser

Da das Anion der sauren weinsauren Salze ein molekulares Drehungsvermögen von + 43 ° hat, so ist die Spaltung nicht eingetreten.

Die Kristallisation III aus Propylalkohol wurde analysiert.

Analyse I: 0,2294 g Substanz gaben 0,3764 g CO_2 und 0,1626 g H_2O.

Analyse II: 0,2273 g Substanz gaben 10,82 ccm Stickgas bei 22 ° und 745 mm Druck.

Für $C_6H_{15}NO.C_4H_6O_6$:

Ber.: C 44,92; H 7,92; N 5,24.

Gef. I.: C 44,75; H 7,93; N —.

II.: C — ; H — ; N 5,26.

Spaltungsversuch mit Kampfersäure.

Aminoxyd, das von der größten Menge Wasser befreit worden war, wurde in abs. Alkohol gelöst und mit der für 80% reines Aminoxyd berechneten Menge Kampfersäure, ebenfalls in abs. Alkohol gelöst, vereinigt. Der Alkohol wurde abdestilliert. Der Sirup konnte auch nach

mehrmonatigem Stehen nicht zur Kristallisation gebracht werden. Auch waren vielerlei Versuche, aus verschiedenen Lösungsmitteln Impfkristalle zu erhalten, erfolglos.

Spaltungsversuch mit Nitrokampfer.

8,1 g Aminoxyd, sorgfältig über Phosphorpentoxyd getrocknet, so daß der weitaus größte Teil kristallisiert ist, werden mit 13 g Nitrokampfer (95% der Theorie) versetzt. Das Oxyd wird hierzu mit 50 g Propionsäureäthylester übergossen, bis auf ca. 60° erwärmt und, obgleich nicht alles in Lösung geht, mit dem festen Nitrokampfer überschüttet. Alsbald tritt die Lösung beider Substanzen ein und beim Erkalten der hellbraun gefärbten Flüssigkeit scheiden sich Kristalle ab, die abgesaugt und mit kaltem Propionsäureester ausgewaschen werden. Die Ausbeute beträgt 5,5 g. Der Schmelzpunkt liegt bei 77—80°. Aus der bei 40—41° im Vakuum eingedampften Mutterlauge wird noch etwas Aminoxydkampfernitronat gewonnen, das umkristallisiert, bei 72—74° schmilzt. Gesamte Rohausbeute: 8 g = 38,6% der Theorie.

Aus den eingedampften Mutterlaugen, die sich bereits in etwa 12 Stunden orangegelb färben, scheiden sich allmählich lange goldgelbe Kristalle aus, die die Flüssigkeit verlassen, indem sie nach der Gefäßöffnung sublimieren und im ganzen Raume über der Flüssigkeit sich zu einem überaus feinen Gerüst von langen goldgelben Nadeln anordnen, die einen harzartigen Geruch verbreiten und hygroskopisch sind. Daß es sich hier um ein Umwandlungsprodukt des Aminoxydkampfernitronats handelt, geht daraus hervor, daß das feste Aminoxydkampfernitronat sich in ein gold-

gelbes Oel verwandelt, wenn es mehrere Tage in der Mutterlauge belassen wird. Während des Eindampfens von Mutterlauge und Oel im Vakuum setzen sich die beschriebenen Nadeln an den Wandungen des Kolbenhalses fest; zum Teil sind sie mit einem gelben Kristallpulver vermischt. Einige besonders gut ausgebildete Nadeln wurden in Stücken von etwa 5 mm Länge in ein Schmelzpunktsröhrchen eingeschmolzen und auf ihren Schmelzpunkt geprüft. Sie sintern bei 145°, wobei sie langsam sublimieren, bei 190° wird die Sublimation sehr lebhaft, doch tritt ein Schmelzen nicht ein. Näher untersucht wurden diese Kristalle nicht.

Nach dreimaligem Umkristallisieren der Rohsubstanz aus Propionsäureester erhält man ein weißes Pulver vom Schmelzpunkt 81—82°. Dieser Körper ist in lauem Wasser schwer löslich. Auf dem siedenden Wasserbad scheidet diese Lösung alsbald eine weiße Substanz aus, die auch in siedendem Wasser unlöslich ist. In Aether ist das Salz wenig löslich. Leicht löslich in Methyl-, Aethyl-, Prophylalkohol, Ligroin, Benzol; in Aceton und Chloroform außerordentlich leicht löslich.

Die Elementaranalyse wurde mit der vierten Kristallisation (siehe weiter unten) ausgeführt, nachdem das Salz mehrere Wochen im Exsikkator gelegen hatte. Wie die folgenden Zahlen veranschaulichen, war eine geringe Zersetzung eingetreten.

Die Substanz wurde sehr langsam verbrannt.

Analyse I: 0,1115 g Substanz gaben 0,2524 g CO_2 und 0,0992 g H_2O.

Analyse II: 0,1085 g gaben 0,2458 g CO_2 und 0,0979 g H_2O.

Analyse III: Die Stickstoffbestimmung dagegen wurde wenige Tage, nachdem die 4. Kristallisation erhalten worden war, ausgeführt. 0,1395 g gaben 10,88 ccm Stickgas bei 20° und 767 mm Druck.

Für $C_6H_{15}NO.C_{10}H_{15}NO_3$:

Ber.: C 61,10; H 9,62; N 8,92.
Gef. I.: C 61,74; H 9,95; N —.
II.: C 61,78; H 10,09; N —.
III.: C — ; H — ; N 8,97.

Wenn man der trocknen Substanz äußerlich auch keine Veränderung ansah, so deutete doch ihr auf 75° herabgesunkener Schmelzpunkt und die gelbe Farbe ihrer Lösung in Propionester auf eine zum Teil eingetretene Umwandlung hin. Das wieder auskristallisierte Salz, das zu einer Analyse nicht gereicht hätte, verwandelte sich nach einigen Tagen in der Mutterlauge in das goldgelbe Oel, von dem oben die Rede war.

Polarimetrischer Versuch. 0,3142 g Substanz der 3. Kristallisation (= 1/1000 Mol) wurden in 20 ccm thiophenfreiem Benzol gelöst und im 2 dm-Rohr geprüft. Na-Licht, Zimmertemperatur. $\alpha = +4{,}25°$, $[M]_D = +425°$.

Durch nochmaliges Umkristallisieren (4. Kristallisation) stieg der Schmelzpunkt auf 82—83,5°, jedoch hielt sich die optische Drehung in denselben Grenzen. 0,1571 g Substanz (= 1/2000 Mol), gelöst in 10 ccm thiophenfreiem Benzol, wurden in einem 1 dm-Rohr untersucht (Na-Licht, Zimmertemperatur) und ergaben $\alpha = +2{,}10°$, daher $[M]_D = +420°$.

In abs. Alkohol ist $\alpha = +2{,}80^{\circ}$ für 1/1000 Mol in 20 ccm bei 1 dm-Rohr (Na-Licht, Zimmertemperatur); daher ist $[M]_D = +280^{\circ}$.

Die polarimetrischen Versuche wurden mit der frisch umkristallisierten Substanz ausgeführt.

Da die Drehung des Kampfernitronations in diesen Lösungen bei gleicher Konzentration bisher nicht bestimmt worden ist (in Benzol sind überhaupt keine Bestimmungen gemacht worden), so mußte das freie Aminoxyd resp. das Chlorhydrat aus dem Kampfernitronat hergestellt werden, um festzustellen, ob eine Spaltung erzielt worden war.

Darstellung des Aminoxyds aus dem Kampfernitronat.

0,55 g davon wurden mit Aether und etwas mehr als der berechneten Menge n/1 Salzsäure gründlich geschüttelt. Der Aetherauszug wurde noch mehrere Male mit n/1 Salzsäure und der Salzsäureauszug mehrmals mit Aether ausgeschüttelt, darauf diese neuen Auszüge wiederum ausgeschüttelt. Die vereinigten salzsauren Auszüge wurden mit einer wässrigen Lösung von Barythydrat neutralisiert, zur Trockne verdampft, mit Alkohol-Aether aufgenommen und eingedampft (vgl. die Darstellung des Aminoxyds). Der Sirup wurde in Wasser gelöst und im 10 ccm-Kölbchen bis zur Marke aufgefüllt. Die Polarisation ergab $\alpha = \pm 0$.

Die optische Inaktivität beruht nicht auf Racemisierung, wie der folgende Versuch zeigt. 0,5 g Kampfernitronat (Schmelzpunkt 81—82°, $[M]_D = +418^{\circ}$) wurden mit 2,5 ccm n/1 Salzsäure und Aether geschüttelt. Die salzsaure Lösung wurde noch zweimal mit Aether ausgeschüttelt.

Die vereinigten Aetherauszüge wurden 1 mal mit 1 ccm, danach mit 0,5 ccm $n/_1$ Salzsäure ausgeschüttelt. Die vereinigten, filtrierten salzsauren Auszüge wurden möglichst quantitativ in ein 10 ccm-Meßkölbchen gebracht und mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Das optische Drehungsvermögen wurde im 2 dm-Rohr geprüft. $\alpha = \pm 0$. (10 Minuten nach Beginn des Ausschüttelns abgelesen.) Daß die wässrige Lösung tatsächlich Aminoxydchlorhydrat enthielt, wurde durch Zusetzen einer kalt gesättigten Pikrinsäurelösung nachgewiesen. Es fiel eine reichliche Menge Pikrat aus.

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. J. Meisenheimer im chemischen Laboratorium der Kgl. Landwirtschaftlichen Hochschule in Berlin ausgeführt.

Für diese Anregung sowie für die stets liebenswürdige Unterstützung in meinem Studium und besonders bei dieser Arbeit bin ich Herrn Prof. Dr. J. Meisenheimer zu herzlichstem Dank verpflichtet.

Lebenslauf.

Ich, Hermann Rudolph Ludwig Bernhard, evang.-lutherischen Glaubens, wurde am 16. März 1885 in St. Petersburg (Rußland) geboren als Sohn des 1908 verstorbenen Direktors des St. Petersburger Konservatoriums für Musik, erblichen Edelmannes, Staatsrates August Bernhard und seiner Frau Adele geb. Büll. Meiner Nationalität nach bin ich Balte.

Nach längerem häuslichen Unterricht besuchte ich von Januar 1895 an die Gymnasialabteilung der evang.-lutherischen St. Katharinenschule zu St. Petersburg, die ich Juni 1904 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Im September desselben Jahres wurde ich Student der Universität St. Petersburg, und zwar an der mathem. Abteilung der physiko-mathem. Fakultät. Da Anfang 1905 die Universität wegen der ausbrechenden Unruhen im Lande geschlossen wurde, siedelte ich nach Würzburg über und bezog Ostern die dortige Universität, an der ich Naturwissenschaften studierte. Von Oktober 1905 bis Ostern 1909 war ich Student der Universität Leipzig, wo ich mit dem speziellen Studium der Chemie im Laufe des Jahres 1906 begann. Im Februar 1909 bestand ich dort das anorganische Verbandsexamen am phys.-chem. Institut. Seit Ostern 1909 bin ich an der Universität Berlin immatrikuliert. Mein organisches Verbandsexamen bestand ich im Mai 1910 am chem. Laboratorium der Kgl. Landwirtschaftlichen Hochschule.

Von Juni 1910 bis Februar 1913 war ich in demselben

Laboratorium mit der experimentellen Ausführung meiner Dissertation unter der persönlichen Leitung des Herrn Prof. Dr. J. Meisenheimer beschäftigt.

Am 31. Juli 1913 bestand ich das Doktorexamen an der philosoph. Fakultät der Universität Berlin.

Meine Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten: in St. Petersburg: Chwolson, Konowaloff; in Würzburg: Boveri, Gr. Kraus, Külpe, W. Wien; in Leipzig: W. Böttger, Hantzsch, Le Blanc, Ostwald, Pfeffer, zur Strassen, Wundt, Zirkel; in Berlin: Börnstein, Buchner, Haberlandt, Meisenheimer, Planck, Riehl, Rubens.